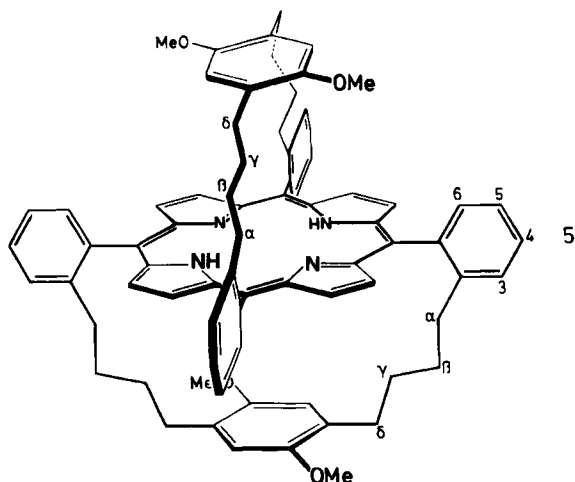


Verschiebung von $\Delta\delta = 1.79$ gegenüber dem entsprechenden von **2**. Diese Daten sind starke Argumente für die hochsymmetrische Struktur **5** mit paralleler Anordnung der aromatischen Ringe auf beiden Seiten der Porphyrin-Ebene (vgl. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Verbindung **C**^[7]).



Demethylierung von **5** unter milden Bedingungen (BBr_3 , Dichlormethan, 3 h, -40°C , Lichtausschluß) und nachfolgende Oxidation mit 1,2-Dichlor-4,5-dicyan-*p*-benzochinon (Dichlormethan/Methanol 1:1, 1 h, 20°C) ergaben nach Chromatographie (neutrales Aluminiumoxid Brockmann-Aktivitätsstufe 2-3, Toluol) und Kristallisation aus Toluol/Hexan in 41% Ausbeute das Bis(chinon) **1**.

1 bildet violette Nadeln vom $\text{Fp} = 281\text{--}282^\circ\text{C}$ ^[4]. Im Massenspektrum ergibt das Molekülion bei $m/z = 1046$ den Basispeak; anders als bei **5** werden jedoch, offenbar durch die Labilität der Chinonringe, ausgeprägtere Fragmentierungen gefunden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht weitgehend dem von **5** und stützt daher die vorgeschlagene räumliche Struktur dieser Systeme [$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.82$ (s, 2H, NH), 0.13–0.16 (dd', 8H, $\delta\text{-CH}_2$), 0.28–0.30 (m, 8H, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.84–0.86 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.29–2.31 (dd', 8H, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.04 (s, 4H, Chinon-H), 7.54–7.56 (d', $J \approx 6.8$ Hz, 4H, 3-H), 7.61–7.64 (dd', $J \approx 6.8$ Hz, 4H, 5-H), 7.68–7.70 (dd', $J \approx 6.8$ Hz, 4H, 4-H), 8.41–8.43 (d', $J \approx 6.3$ Hz, 4H, 6-H), 8.64 (s, 8H, $\beta\text{-Pyrrol-H}$)].

Die Umwandlung von **1** in Metalloporphyrine sowie optische und ESR-Untersuchungen von Elektron-Transfer-Reaktionen, an denen aufgrund der Struktur von **1** Chinon-Porphyrin-Wechselwirkungen beteiligt sein müssen, sind in Angriff genommen.

Eingegangen am 10. Mai 1984 [Z 827]

[1] I. Tabushi, N. Koga, M. Yanagita, *Tetrahedron Lett.* 1979, 257; J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 609; J. L. Y. Kong, P. A. Loach, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 737; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, M. Migita, T. Okada, N. Mataga, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2099; K. Nagappa Ganesh, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1982, 1611; K. Nagappa Ganesh, J. K. M. Sanders, J. C. Watterton, *ibid.* 1982, 1617; J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4498; A. R. McIntosh, A. Siemiarz, J. R. Bolton, M. J. Stillman, T.-F. Ho, A. C. Weedon, *ibid.* 105 (1983) 7215; A. Siemiarz, A. R. McIntosh, T.-F. Ho, M. J. Stillman, K. J. Roach, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, *ibid.* 105 (1983) 7224; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *ibid.* 105 (1983) 7771; T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* 307 (1984) 630; J. E. Baldwin, P. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.* 121 (1984) 181; zit. Lit.

[2] J. Weiser, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983.

[3] G. Schill, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 691 (1966) 79.

[4] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

[5] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145; A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476.

[6] M. Momenteau, B. Loock, J. Mispelter, E. Bisagni, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 77.

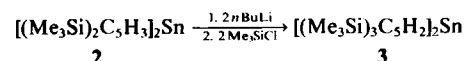
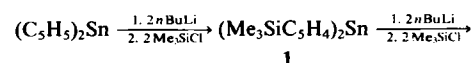
[7] Verbindung **C**: violette Mikrokristalle, $\text{Fp} = 296\text{--}297^\circ\text{C}$ (aus Dichlormethan/Methanol); MS: m/z 1106 (M^+ , 100%), 1092 (2), 1078 (7), 553 (M^+ /2, 30); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.81$ (s, 2H), 0.78–1.44 (m, 14H), 1.73–1.89 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.40–2.52 (m, 2H), 2.56–2.73 (m, 10H), 2.75–2.85 (m, 2H), 3.67 (s, 6H), 5.40 (s, 1H), 5.43 (s, 1H), 6.23 (s, 2H), 7.39–7.48 (dd', $J \approx 7.5$ Hz, 4H), 7.68–7.80 (m, 12H), 8.46 (s, 4H), 8.49 (s, 4H).

Stufenweise Lithiierung und Silylierung von Stannocen**

Von Alan H. Cowley*, Peter Jutzi, Franz X. Kohl, Jonathan G. Lasch, Nicholas C. Norman und Ewald Schlüter

Die Eigenschaften Me_3Si -substituierter Cyclopentadienylliganden sind komplementär zu denen des bekannteren Pentamethylcyclopentadienyl-Analogons^[1]. Zur Einführung der silylierten Liganden wurde bisher z. B. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}$ mit Metallhalogeniden umgesetzt. Wir berichten über einen neuen Syntheseweg zu polysilylierten Cyclopentadienylverbindungen, der vom unsubstituierten Metallocen ausgeht.

Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ mit $n\text{BuLi}$ (Molverhältnis 1:2, Tetrahydrofuran, -78°C) führt zu 1,1'-Dilithiostannocen^[2], das mit Me_3SiCl in $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}$ **1** umgewandelt werden kann. Bei Wiederholung dieser Sequenz bilden sich schrittweise 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)stannocen **2** und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)stannocen **3**.



2 wurde durch Elementaranalyse und hochaufgelöstes Massenspektrum identifiziert (M_r (ber.) 536.1381; M_r (gef.) 536.1392). Außerdem konnte **2** auch aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}$ und SnCl_2 erhalten werden. NMR-Untersuchungen zeigen^[3], daß wie bei Lanthanoid-Komplexen^[1] jeder η^5 -Cyclopentadienylring in 1,3-Stellung silyliert ist.

Von **3**, das sich auch aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}$ und SnCl_2 herstellen läßt, fertigten wir eine Röntgen-Strukturanalyse an (Abb. 1)^[4]. Obwohl nur Kristalle minderer Qualität isoliert werden konnten, so daß die geometrischen Parameter nicht sehr genau sind, werden doch zwei Aspekte deutlich: 1. Die 1,2,4-Substitution der Cyclopentadienylringe entspricht der in den Komplexen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li} \cdot \text{Base}$ ^[5]. 2. Der Winkel Ringzentrum-Sn-Ringzentrum ist mit $162(2)^\circ$ beträchtlich größer als die entsprechenden Winkel (Durchschnittswerte) in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ (145.8°)^[6] und $(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}$ (144.1°)^[7].

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, J. G. Lasch, Dr. N. C. Norman
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. Dr. P. Jutzi, F. X. Kohl, E. Schlüter
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

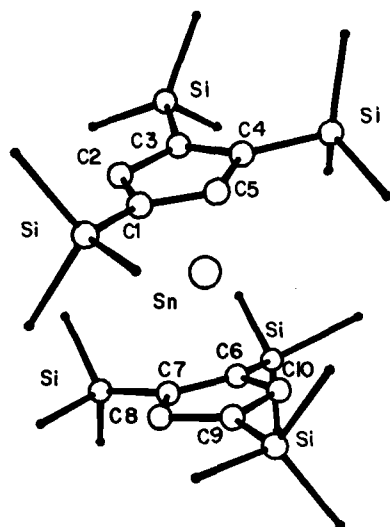


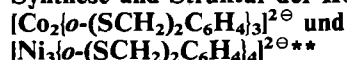
Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 1.42(3), C1-C5 1.49(4), C2-C3 1.56(3), C3-C4 1.54(3), C4-C5 1.48(4), C6-C7 1.57(4), C6-C10 1.54(3), C7-C8 1.50(2), C8-C9 1.54(2), C9-C10 1.53(4).

Eingegangen am 27. März,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1984 [Z 781]

- [1] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1190.
- [2] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, T. C. Wright, *Organometallics* 2 (1983) 1691.
- [3] 2: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 0.3$ (s, 36 H, Me_3Si), 6.2 (br. s, 4 H, H-4,4',5,5'), 6.4 (br. s, 2 H, H-2,2'). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (20 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 119.4$ (s, C-4,4',5,5'), 125.5 (s, C-2,2'), 26.2 (s, C-1,1',3,3').
- [4] 3: Monoklin (aus *n*-Hexan), Raumgruppe $P2_1$, $Z=2$; $a=10.566(8)$, $b=18.24(3)$, $c=10.621(4)$ Å, $\beta=100.21(5)^\circ$, $V=2014$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}}=1.133$ g/cm 3 ; $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ Å), $\mu=8.3$ cm $^{-1}$; 3417 unabhängige Reflexe, davon 1673 mit $I > 2.5\sigma(I)$. Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Verfeinerung mit der Methode kleinster Quadrate (Vollmatrix). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden lokalisiert; Verfeinerung bis $R=0.132$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994.
- [6] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 925.
- [7] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.

Thiolat-Chemie der Eisengruppenelemente:

Synthese und Struktur der Komplexe

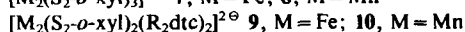
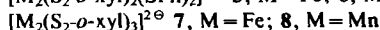
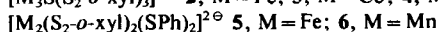
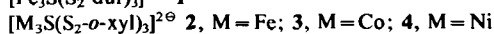
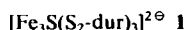
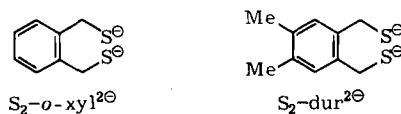


Von Wolfgang Tremel, Bernt Krebs und Gerald Henkel*

Aus dem Reaktionssystem $\text{MCl}_2/\text{X}/\text{Y}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X}=\text{o-Xylol-}\alpha,\alpha'$ -dithiolat ($\text{S}_2\text{-o-xy}^{2\ominus}$), Durol- α,α' -dithiolat ($\text{S}_2\text{-dur}^{2\ominus}$); $\text{Y}=\text{S}^{2\ominus}$, S, SPh^\ominus , $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2\ominus}$, 1,1-Dithiolat) konnten die Dreikerncluster 1-4^[1,2] sowie die Thiolat-Ionen 5 und 7^[2,3] isoliert werden, das heißt sowohl gemischte Metall-Thiolat-Sulfide als auch reine Metall-Thiolate. Komplexe, die neben Thiolat- noch $\text{S}_n^{2\ominus}$ -Liganden ($n \geq 2$) enthalten, sind bisher unbekannt^[15].

[*] Dr. G. Henkel, Dr. W. Tremel, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Das Fe_3S_4 -Gerüst von 1 und 2 interessiert neben dem analogen Fragment aus dem gemischtvalenten Cluster $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4\ominus}$ als Strukturmodell der Zentren in $[\text{3Fe-4S}]$ -Proteinen^[5]. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Mangan führte zunächst zur Synthese der zu 5 und 7 analogen Mangankomplexe 6 bzw. 8^[6]. Die Thiophenolat-Spezies 5 und 6 können zu den Anionen 9 bzw. 10 ($\text{R}_2\text{dtc}^\ominus$ = Dialkylthiocarbamat) derivatisiert werden^[7], in denen die einzählige PhS^\ominus -Gruppe durch eine zweizählige $\text{R}_2\text{dtc}^\ominus$ -Gruppe ersetzt ist. Außerdem gelang uns die Isolierung der neuen Thiolat-Ionen $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{-o-xy})_3]^{2\ominus}$ 11 und $[\text{Ni}_3(\text{S}_2\text{-o-xy})_4]^{2\ominus}$ 13.

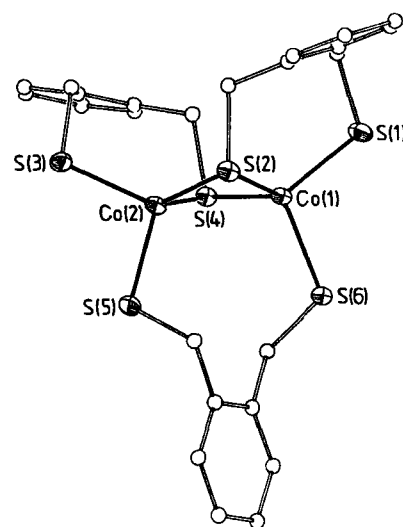
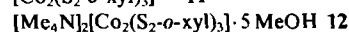
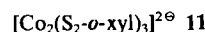


Abb. 1. Struktur des Anions 11 im Kristall von 12 mit Schwingungsellipsoiden der Co- und S-Atome (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, -130°C). Wichtige Abstände [Å]: $\text{Co1} \dots \text{Co2}$ 2.786(1), $\text{S1} \dots \text{S3}$ 6.629(3), $\text{S5} \dots \text{S6}$ 4.264(3), Co1-S1 2.271(2), Co1-S2 2.294(2), Co1-S4 2.290(2), Co1-S6 2.308(2), Co2-S3 2.261(2), Co2-S2 2.310(2), Co2-S4 2.299(2), Co2-S5 2.306(2); Winkelbereiche $^\circ$: S-Co-S 99.77(8) bis 122.20(8); Co-S-Co 74.47(7) und 74.74(7).

Das mit 7 isostrukturelle zweikernige Anion 11 (Abb. 1) entsteht bei der Reaktion von CoCl_2 mit $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2\ominus}$ (im Verhältnis 2:3) in Methanol und fällt nach Zugabe von Me_4NCl als kristallines Salz 12 aus^[8,9]. Das Co_2S_6 -Zentrum von 11 besteht als Ausschnitt des M_3S_7 -Zentrums von 1, 2 oder 3 aus kantenverknüpften MS_4 -Tetraedern, wobei eine der drei $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2\ominus}$ -Gruppen nicht als Chelatligand fungiert, sondern das Co_2S_4 -Fragment henkelartig überspannt. Die S-Atome dieser Gruppe besetzen somit gegenüberliegende terminale Koordinationsstellen des Co_2S_6 -Zentrums. Der starre 1,4-Dithiolatligand kann eine ebene $\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2$ -Einheit nicht überbrücken. Der $\text{S5} \dots \text{S6}$ -Abstand innerhalb dieses Liganden bewirkt mit 4.264(3) Å eine Faltung dieser Einheit entlang des $\text{S2} \dots \text{S4}$ -Vektors